
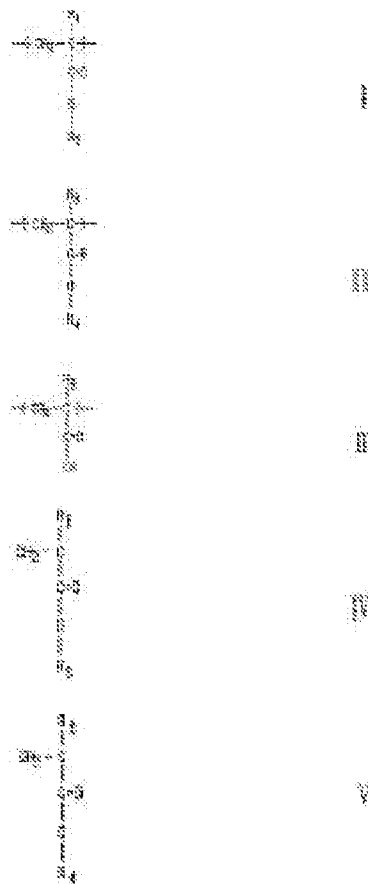


(METH)ACRYLIC ESTER-BASED POLYMER AND ITS PRODUCTION**Publication number:** JP11029617 (A)**Publication date:** 1999-02-02**Inventor(s):** MURAMOTO HIROO; YAMASE YUKIO; NOBUHARA YUKIKAZU; MATSUMOTO HITOSHI**Applicant(s):** NIPPON SODA CO**Classification:**

- international: *C08L33/00; C08F4/46; C08F8/12; C08F8/20; C08F220/06; C08F220/10; C08F293/00; C08L53/00; C08L33/00; C08F4/00; C08F8/00; C08F220/00; C08F293/00; C08L53/00; (IPC1-7): C08F220/10; C08F4/46; C08F8/12; C08F8/20; C08F220/06; C08F293/00; C08L33/00; C08L53/00*

- European:**Application number:** JP19970184168 19970709**Priority number(s):** JP19970184168 19970709**Also published as:** JP4183293 (B2)**Abstract of JP 11029617 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject low-viscosity new polymer useful as e.g. an ArF excimer laser resist material. **SOLUTION:** This new polymer bears, as branched polymer chain, a (meth) acrylic ester-based polymer composed of the essential structure unit of formula I [R1 is H or methyl; R3 is a (substituted) 7-15C alkyl] and structural unit(s) of formula II and/or formula III [R2 and R5 are each H or methyl; R4 is a (substituted) 1-12C alkyl, etc.]. This polymer is obtained by copolymerization between (meth)acrylic esters of formula IV and formula V through anionic polymerization process using an alkali metal or organoalkali metal as polymerization initiator followed by reaction of the resulting copolymer with a polyhalogen compound (e.g. a coupling agent having three or more halogen atoms).; This polymer has a number - average molecular weight of 3,000-200,000, with a total number ratio of the structural unit of formula I to (structural unit of formula II + structural unit of formula III) being (1:9) to (9:1).

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-29617

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 F 220/10		C 0 8 F 220/10
4/46		4/46
8/12		8/12
8/20		8/20
220/06		220/06
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 6 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号	特願平9-184168	(71) 出願人 000004307 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号
(22) 出願日	平成 9 年 (1997) 7 月 9 日	(72) 発明者 村本 博雄 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達 株式会社機能製品研究所内
		(72) 発明者 山瀬 幸雄 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達 株式会社機能製品研究所内
		(72) 発明者 信原 幸和 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達 株式会社機能製品研究所内
		(74) 代理人 弁理士 廣田 雅紀 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸エステル系重合体及びその製造方法

(57) 【要約】

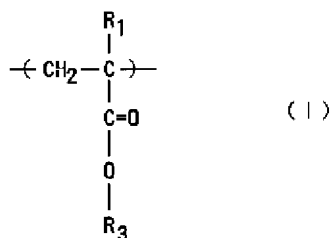
【課題】 溶液としたとき同一分子量を有する線状構造のポリマーに比べて低粘度の(メタ)アクリル酸エステル系スターポリマー、該スターポリマーを含有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体組成物及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 リビングアニオン重合法により、エステル部分に高い脂環族化合物を含む有機基を有する(メタ)アクリル酸エステルを必須成分として(メタ)アクリル酸エステル類を共重合した後、特定のポリハロゲン化合物を用いてカップリング反応を行うことにより、(メタ)アクリル酸エステル系スターポリマー、該スターポリマーを含有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体組成物を得る。

【特許請求の範囲】

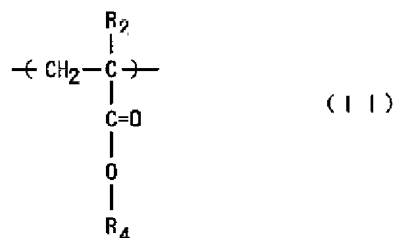
【請求項1】 一般式 (I)

【化1】

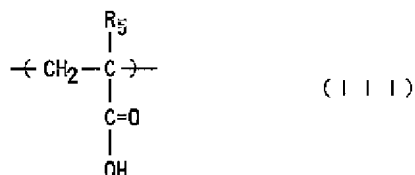


(R₁ は、水素原子又はメチル基を表し、R₃ は、置換基を有してもよい炭素数が7～15の脂環族基又は該脂環族基を有するアルキル基を表す。)で表される構造単位を必須構成単位とし、これと一般式 (II) 及び/又は一般式 (III)

【化2】



【化3】



(R₂、R₅ は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、R₄ は、置換基を有してもよい炭素数が1～12のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数3～6の脂環族基又はヘテロ環基を表す。)で表される構造単位とからなる(メタ)アクリル酸エステル系共重合体を分岐ポリマー鎖として有し、かつ数平均分子量が3000～200000であり、一般式 (I) の構造単位の総数と〔一般式 (II) の構造単位+一般式 (III) の構造単位〕の総数との比が1/9～9/1であるスターポリマー。

【請求項2】 分岐ポリマー鎖が3～7である請求項1記載のスターポリマー。

【請求項3】 分岐ポリマー鎖がランダム共重合体である請求項1又は2記載のスターポリマー。

【請求項4】 分岐ポリマー鎖がブロック共重合体である請求項1又は2記載のスターポリマー。

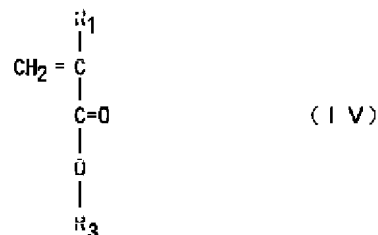
【請求項5】 分岐ポリマー鎖が部分ブロック共重合体である請求項1又は2記載のスターポリマー。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか記載のスターポリマーの一種以上を含有することを特徴とする(メタ)

アクリル酸系重合体組成物。

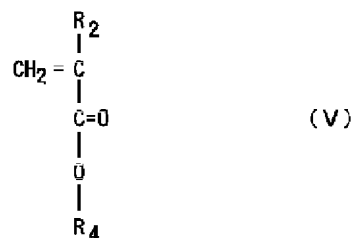
【請求項7】 アルカリ金属又は有機アルカリ金属を重合開始剤とするアニオン重合法により、一般式 (IV)

【化4】



(R₁ は、水素原子又はメチル基を表し、R₃ は、置換基を有してもよい炭素数が7～15の脂環族基又は、該脂環族基を有するアルキル基を表す。)で表される(メタ)アクリル酸エステルと、一般式 (V)

【化5】



(R₂ は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、R₄ は、置換基を有してもよい炭素数が1～12のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数3～6の脂環族基又はヘテロ環基を表す。)で表される(メタ)アクリル酸エステルとを共重合した後、ポリハロゲン化合物と反応させることを特徴とする請求項1記載のスターポリマーの製造方法。

【請求項8】 ポリハロゲン化合物がハロゲン原子を3以上有するカップリング剤であることを特徴とする請求項7記載のスターポリマーの製造方法。

【請求項9】 請求項7記載の方法においてポリハロゲン化合物と反応させ重合停止処理をせしめて得られる重合体を酸性試剤又はアルカリ性試剤を用いて重合体中のR₄の一部又は全部を加水分解し、共重合体中に(メタ)アクリル酸骨格を導入せしめる事を特徴とする請求項1記載のスターポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、(メタ)アクリル酸エステル系重合体に係り、更に詳しくは、数平均分子量が3,000～200,000である、(メタ)アクリル酸エステル系スターポリマー、該スターポリマーを有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体組成物、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】LSIの高集積化は年々進んでおり、それと共にパターンの微細化が要求されている。微細加工

には光露光によるフォトリソグラフィ技術が使われており、次世代の技術として0.25 μ mルールを要求される256MbDRAMにはKrFエキシマ光を、又、0.15 μ mルールを必要とする1GbDRAMにはArFエキシマ光を使用するエキシマリソグラフィが有望視されている。ArFエキシマレーザーレジスト材料としては、単層レジストとして高い透明性を有し、且つドライエッチング耐性に優れたベース樹脂が必須であり、中でもエステル部分に高い脂環族化合物を含む有機基を有する(メタ)アクリル酸エステルセグメントを必須骨格とする(メタ)アクリル酸エステル系共重合体が注目されており、最近ではアルカリ溶解性を調節する為更に(メタ)アクリル酸セグメントを導入したものが注目されている。また、従来からレジスト材料として、特にポジ型レジスト材料用のベースポリマーとしては高分子量体の方が解像度、機械的強度等の面で好ましいことが知られている。基盤上へのレジスト塗布は通常スピコート法によるが、ベースポリマーの分子構造を線状構造として高分子量化した場合レジスト粘度が上昇し、結果としてスピコートが困難となる欠点があった。

【0003】

【発明が解決すべき課題】本発明は、溶液とした時同一分子量を有する線状構造のポリマーに比べて低粘度の(メタ)アクリル酸エステル系スターポリマー、該スターポリマーを含有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体組成物及びその製造方法を提供する事を目的とする。

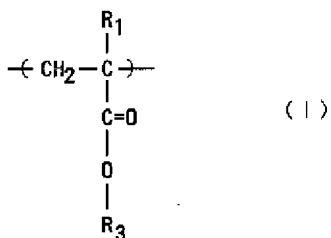
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、リビングアニオン重合法により、エステル部分に高い脂環族化合物を含む有機基を有する(メタ)アクリル酸エステルを必須成分として(メタ)アクリル酸エステル類を共重合した後、特定のポリハロゲン化合物を用いてカップリング反応を行うことにより、(メタ)アクリル酸エステル系スターポリマー、該スターポリマーを含有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体組成物が得られることを見だし本発明を完成した。

【0005】本発明は、一般式(I)

【0006】

【化6】

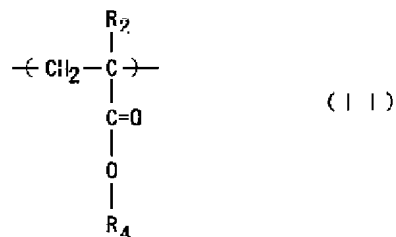


【0007】(R₁は、水素原子又はメチル基を表し、

R₃は、置換基を有してもよい炭素数が7～15の脂環族基又は該脂環族基を有するアルキル基を表す。)で表される構造単位を必須構成単位とし、これと一般式(I)及び/又は一般式(III)

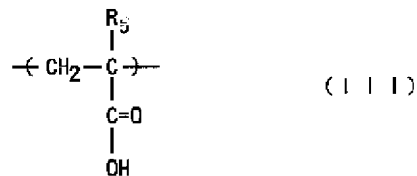
【0008】

【化7】



【0009】

【化8】



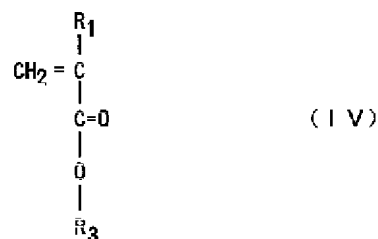
【0010】(R₂、R₅は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、R₄は、置換基を有してもよい炭素数が1～12のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数3～6の脂環族基又はヘテロ環基を表す。)で表される構造単位とからなる(メタ)アクリル酸エステル系共重合体を分岐ポリマー鎖として有し、かつ数平均分子量が3000～200000であり、一般式(I)の構造単位の総数と〔一般式(II)の構造単位+一般式(III)の構造単位〕の総数との比が1/9～9/1であるスターポリマーである。

【0011】また、該スターポリマーの1種以上を含有することを特徴とする(メタ)アクリル酸系重合体組成物である。

【0012】さらに、アルカリ金属又は有機アルカリ金属を重合開始剤とするアニオン重合法により、一般式(IV)

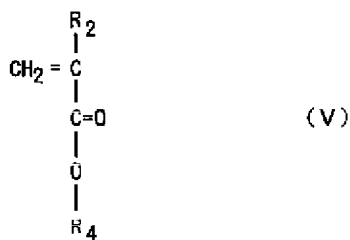
【0013】

【化9】



【0014】(R₁は、水素原子又はメチル基を表し、R₃は、置換基を有してもよい炭素数が7～15の脂環族基又は、該脂環族基を有するアルキル基を表す。)で

表される(メタ)アクリル酸エステルと、一般式(V)
【0015】
【化10】



【0016】(R₂ は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、R₄ は、置換基を有してもよい炭素数が1～12のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数3～6の脂環族基又はヘテロ環基を表す。)で表される(メタ)アクリル酸エステルとを共重合した後、ポリハロゲン化合物と反応させることを特徴とする請求項1記載のスターポリマーの製造方法である。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明において、一般式(IV)で示される(メタ)アクリル酸エステルとしては、1-アダマンチルアクリレート、1-アダマンチルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、1-メチレンアダマンチルアクリレート、1-メチレンアダマンチルメタクリレート、1-エチレンアダマンチルアクリレート、1-エチレンアダマンチルメタクリレート、3,7-ジメチル-1-アダマンチルアクリレート、3,7-ジメチル-1-アダマンチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、トリシクロデカニルアクリレート、トリシクロデカニルメタクリレート、ノルボルナンアクリレート、ノルボルナンメタクリレート、メンチルアクリレート、メンチルメタクリレート等が例示され、これらは1種単独又は2種以上の混合物として使用される。

【0018】本発明において、一般式(V)で示される(メタ)アクリル酸エステルにおいて炭素数が1から12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルアクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルアクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、イソオクチルアクリレート、イソオクチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート等が例示され、炭素数3～7の脂環族基又はヘテロ環基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシル

メタクリレート、テトラヒドロフラニルアクリレート、テトラヒドロフラニルメタクリレート、テトラヒドロピラニルアクリレート、テトラヒドロピラニルメタクリレート、3-オキソシクロヘキシルアクリレート、3-オキソシクロヘキシルメタクリレート等が例示され、これらは1種単独又は2種以上の混合物として使用される。

【0019】本発明において、スターポリマーの分岐鎖を構成する共重合体の製造方法は、前述の(メタ)アクリル酸エステル類を用いn-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、エチルリチウム、エチルナトリウム、1,1-ジフェニルヘキシルリチウム、1,1-ジフェニル-3-メチルベンチルリチウム等の有機アルカリ金属を重合開始剤として、アニオン重合法により反応が行われるが、通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で、有機溶媒中において-100℃～50℃、好ましくは-70℃～0℃の温度で重合反応を行う事により構造が制御され、且つ分子量分布の狭い共重合体を得る事が出来る。

【0020】有機溶媒としては、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類の他アニソール、ヘキサメチルホスホルアミド等の通常アニオン重合において使用される有機溶媒の1種又は2種以上の混合溶媒として使用される。

【0021】共重合体の形態は、前記(メタ)アクリル酸エステル類の添加方法を選択する事により、各成分がコポリマー鎖全体に統計的に分布しているランダム共重合体、部分ブロック共重合体、完全ブロック共重合体が合成される。

【0022】例えば、前記一般式(IV)で示される化合物と、前記一般式(V)で示される化合物との混合物を反応系に加えて重合する事によりランダム共重合体が、どちらか一方の全部を予め重合しておき、その後もう一方の混合物を加えて重合を継続するか、又は、どちらか一方の一部を予め重合しておき、その後両者の混合物を加えて重合を継続する事により部分ブロック共重合体が、また、前記一般式(IV)で示される化合物と、前記一般式(V)で示される化合物とを反応系に逐次添加して重合を行う事により完全ブロック共重合体が製造される。

【0023】このようにして得られた共重合体を分岐ポリマー鎖としてスターポリマーを生成せしめる反応は、共重合反応終了後、反応液中へハロゲン原子を3以上有するポリハロゲン化合物を添加し、重合反応停止を兼ねたカップリング反応を行うことにより達成される。このようなポリハロゲン化合物としては、テトラクロロシラン、トリクロロメチルシラン、四塩化スズ、ホスホラストリクロライド、1,2-ビス(ジクロロメチルシリ

ル)エタン、1, 2, 4, 5-テトラキス(ブロモメチル)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(ブromoエチル)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(クロロメチル)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(クロロエチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(クロロメチル)ベンゼン等が例示される。

【0024】スターポリマーの分岐鎖数は、ポリハロゲン化合物中のハロゲン原子数により決定されるが、通常はリビングポリマー末端と各ハロゲン原子との反応性差の影響を受けて分岐度の異なる複数のスターポリマーが同時に生成する。従って、本発明のスターポリマーには、官能基の3以上が反応していることが好ましく、すべてが反応した完全なスターポリマー以外も包含される。また、これらのスターポリマーと系中の不純物によりキリングされて生成した線状構造を有する共重合体との組成物も本発明に包含される。

【0025】本発明のスターポリマーの中で特に分岐鎖が3〜7であるスターポリマーはレジスト用ベースポリマーとしての性能に優れ特に好ましい。

【0026】また本発明は、該スターポリマーの1種以上を含有することを特徴とする(メタ)アクリル酸系重合体組成物であり、分岐度の異なる複数のスターポリマーを含有する組成物、官能基が一部未反応であるスターポリマーなどを含む組成物でよい。

【0027】このようにして得られたスターポリマー又はスターポリマーを含む(メタ)アクリル酸エステル系重合体組成物中への(メタ)アクリル酸セグメントの導入は、前記重合反応で例示した溶媒の他、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類等の1種単独、又は2種以上の混合溶媒の存在下、塩酸、塩化水素ガス、硫酸、臭化水素酸、1, 1, 1-トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸等の酸性試剤、又は、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド等のアルカリ性試剤を触媒として、室温〜150℃で加水分解反応を行う事により達成される。この場合において、一般式(IV)で示される(メタ)アクリル酸エステルは加水分解を起こさず、一般式(V)で示される(メタ)アクリル酸エステル骨格のみが加水分解の対象となる。また、触媒の種類・添加量、反応温度、反応時間等を選択する事により加水分解の度合いが調節され、必要とする(メタ)アクリル酸骨格を得る事が出来る。

【0028】

【実施例】本発明を実施例、及び比較例により、更に詳細に説明する。但し、本発明の範囲は、下記実施例により何ら制限を受けるものではない。例中、mは一般式(I)で示される(メタ)アクリル酸エステルセグメントの繰返し単位の総数を、nは一般式(II)で示され

る(メタ)アクリル酸エステルセグメントの繰返し単位の総数を、また、pは(メタ)アクリル酸セグメントの繰返し単位の総数を示す。

【0029】実施例1

窒素雰囲気下において、テトラヒドロフラン(以下THFと略す)1000g中にs-ブチルリチウム20ミリモルを加え、攪拌下、-60℃に保持しながら、1-アダマンチルメタクリレート(1-アダマンタノールとメタクリル酸クロライドとから合成、蒸留精製品)0.5モルを30分かけて滴下、更に1時間反応を継続し、ガスクロマトグラフィー分析(以下GCと略す)により反応完結を確認した。次いで、t-ブチルメタクリレート0.5モルを30分掛けて滴下し、更に1時間反応を継続し、GCにより反応完結を確認した。反応液の一部を系外に取り出してゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下GPCと略す)により測定した結果、 $M_n = 8900$ 、ピークトップの分子量(M_p) = 9800、 $M_w/M_n = 1.15$ の単分散ポリマーであった。ついで、反応液中に1, 2-ビス(ジクロロメチルシリル)エタン 5ミリモルを加えて30分間カップリング反応を行った後、反応液の一部を系外に取り出してGPCを測定した結果、 $M_p = 29400$ 及び39200の位置にピークを有する2峰性のポリマーであった。またカップリング反応前後のポリマーについて、 ^{13}C NMR(以下、NMRと略す)により測定した結果、 $m/n = 25.1/25.3$ で同一であった。これらのことから、1-アダマンチルメタクリレート骨格とt-ブチルメタクリレート骨格とからなるブロック共重合体を分岐鎖とする3分岐及び4分岐のスターポリマーを含むメタアクリル酸エステル系重合体組成物が得られたことを確認した。

【0030】実施例2

窒素雰囲気下において、THF1000g中にs-ブチルリチウム40ミリモルを加え、攪拌下、-60℃に保持しながら、t-ブチルメタクリレート0.8モル、メチルメタクリレート0.4モル、1-アダマンチルメタクリレート(前記)0.6モルの順に反応系に逐次添加、各々30分滴下〜1時間熟成し、各段階でGCにより反応完結を確認しながら共重合反応を行った。反応液の一部を系外に取り出してGPC測定を行った結果、 $M_n = 7100$ 、ピークトップの分子量(M_p) = 8000、 $M_w/M_n = 1.20$ の単分散ポリマーであった。ついで、反応系中に1, 2, 4, 5-テトラキス(ブromoエチル)ベンゼン10ミリモルを加えて30分間カップリング反応を行った後、反応液を大量の水中に投入してポリマーを得た。このポリマーについてGPCを測定した結果、 $M_p = 24000$ 及び32000の位置にピークを有する2峰性のポリマーであった。次に、得られたポリマー10gをプロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解して20%溶液とし、濃硫酸0.2gを加

えて 7 0 ° C で 1 時間反応を行った後、反応液を大量の水
中に投入してポリマーを析出させ、濾過、洗浄後、8 0
° C で 5 時間乾燥して白色粉体状のポリマー 9 . 5 g を得
た。このポリマーを G P C により測定した結果、ピーク
形状は加水分解前と変わらず $M_p = 23100$ 及び 31
 100 の位置にピークを有する 2 峰性のポリマーであ
り、 ^{13}C NMR により測定した組成比は、 $m/n/p$
 $= 15.1/17.4/13.0$ であった。これらの事
から、1-アダマンチルメタクリレート骨格と α -ブチ
ルメタクリレート骨格及びメタアクリル酸骨格からなる
ブロック共重合体を分岐鎖とする 3 分岐及び 4 分岐の
スターポリマーを含むメタアクリル酸エステル系重合体組

成物が得られたことを確認した。

【 0 0 3 1 】

【発明の効果】本発明は、溶液とした時、同一分子量を
有する線状構造のポリマーに比べて低粘度の（メタ）ア
クリル酸エステル系スターポリマー、該スターポリマー
を含有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体組成物
を得ることができる。特に分岐ポリマー鎖は分子量分布
が狭く、且つ、構造の制御された（メタ）アクリル酸エ
ステル系ランダム共重合体、もしくはブロック共重合
体、部分ブロック共重合体であるスターポリマーである
ものを得ることができる。特に、A r F エキシマレーザ
ーレジスト材料としての利用が期待できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 F 293/00		C 0 8 F 293/00
C 0 8 L 33/00		C 0 8 L 33/00
53/00		53/00

(72) 発明者 松本 仁志
千葉県市原市五井南海岸 12-54 日本曹達
株式会社機能製品研究所内